

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—87051

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
6715—2H

⑯ 公開 昭和56年(1981)7月15日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 静電荷像現像用トナーの製造方法

⑰ 特 願 昭54—162843

⑱ 出 願 昭54(1979)12月17日

⑲ 発 明 者 柏谷隆平  
八王子市石川町2970番地小西六  
写真工業株式会社内

⑳ 発 明 者 森田英明  
八王子市石川町2970番地小西六  
写真工業株式会社内

㉑ 発 明 者 高際裕幸  
八王子市石川町2970番地小西六  
写真工業株式会社内

㉒ 発 明 者 山川剛一  
八王子市石川町2970番地小西六  
写真工業株式会社内

㉓ 出 願 人 小西六写真工業株式会社  
東京都新宿区西新宿 1 丁目26番  
2 号

㉔ 代 理 人 弁理士 大井正彦

明細書の浄書(内容に変更なし) ( 1 )  
明 細 書

1. 発明の名称 静電荷像現像用トナーの  
製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 重合して静電荷像現像用トナーの構成成分である重合体を与える単量体を、オフセット防止剤の存在下において重合せしめる工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

2) 重合して静電荷像現像用トナーの構成成分である重合体を与える単量体を、オフセット防止剤及び着色剤の存在下において重合せしめる工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

3) 前記オフセット防止剤が、重量平均分子量1000～45000のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸部分ケン化エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、多価アルコールエステル、脂肪酸アミド及びこれらの混合物から選んだものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の静電荷像現像用トナーの製

( 2 )

造方法。

4) 前記単量体が、更に架橋剤の存在下において重合される特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

5) 前記単量体が、更に重合体の存在下において重合される特許請求の範囲第1項～第3項又は第4項記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法等において形成される静電荷像を現像するためのトナーの製造方法に関するものである。

一般に静電荷像は着色粉体であるトナーにより現像されるが、斯くして得られるトナー像はその支持体である転写紙等に定着されなければならない。トナー像の定着法としては種々のものが知られているが、一般に加熱定着法が多く、多くの点で実利的であり、特に加熱ローラー定着器等による接触型加熱定着は、熱効率が高く、比較的低温の熱源を用いることができ、又このため転写紙等の移送に支障が生じて定着領域に転写紙が停止されたと

( 3 )

きにも発火の危険が極めて少ない点で好ましく、従つて斯かる加熱ローラー定着器により確実に定着し得るトナーは望ましいものである。

然るに、接触型加熱定着法においては、加熱ローラー等の加熱体の表面がトナーに接触してこれを溶融せしめて当該トナーを定着せしめるため、加熱体の表面に溶融したトナー或いは半溶融のトナーの一部が付着して後続の転写紙等に転写される所謂オフセット現象が生じ易い。このオフセット現象は、加熱によつて溶融したトナーの粘弾性が適当ではなくて過小のときに生ずるものである。

以上の如きオフセット現象を防止するためには、勿論トナーそれ自体においてオフセット現象が生じない特性を有することが望ましく、このような非オフセット性トナーを得るための一手段として、トナーの構成成分である重合体中に、オフセット防止剤を着色剤等と共に含有せしめることが知られている。然るに、従来の製造方法によつては、オフセット防止剤が好適な状態で含有されたトナーを製造することが極めて困難である。

( 5 )

同時に現像に供したときに現像を受ける静電荷像支持体（電子写真法にあつては感光体）上にトナーフィルムリングが生じて画質の低下を招くようになる。重合体に対するオフセット防止剤の分散状態を改善するためには混練を繰り返すことも考えられるが、混練を繰り返すと、例えば混練における剪断力によつて分子鎖が切断されるために当該重合体の分子量が小さくなつてそれ自体が有する非オフセット性が低下する等、当該重合体の好ましい特性が損われるようになり、結局のところ製造工程が複雑化するのみで期待される効果は得ることができない。

本発明は以上の如き従来の方法の欠点を除き、オフセット防止剤、更に着色剤が十分に分散され、従つて均一な状態で重合体粒子中に含有された静電荷像現像用トナーを得ることのできる製造方法を提供することを目的とする。

本発明の他の目的は、実用上十分な非オフセット性を有する静電荷像現像用トナーを、厳格な条件が要求されることのない工程により容易に製造

( 4 )

即ち、従来においては、トナーの構成成分である重合体、着色剤及びオフセット防止剤、その他必要に応じて添加される添加剤を予備混合し、この混合物を加熱して前記重合体等を溶融せしめた状態で混練し、得られる塊状体を粉碎して所要の粒径の静電荷像現像用トナーを製造するようにしている。

しかしながら、この従来の方法においては、溶融混練工程において重合体が溶融してもなお大きな粘度を示す上、オフセット防止剤の溶融粘度が大きく異なり、このため両者の実際の相溶性が極めて低くて溶融混練工程に極めて厳格な条件が必要とされ、しかも重合体中に十分均一に分散混合された状態を得ることができない。この結果、実用上有効な非オフセット性を有するトナーを得るためには、過剰量のオフセット防止剤を用いることにより各トナー粒子に必ず一定割合以上のオフセット防止剤を含有せしめることが必要となるが、このようにすると粉体としてのトナーの流動性が低下して現像上及び取扱い上種々の支障が生じ、

( 6 )

することのできる方法を提供するにある。

本発明においては、重合して静電荷像現像用トナーの構成成分である重合体を与える単量体を、オフセット防止剤の存在下において重合せしめる工程を含む方法によつて静電荷像現像剤を製造する。

より具体的に説明すると、本発明においては、前記単量体にオフセット防止剤及び着色剤、更に必要に応じてトナーの構成成分となすべき物質、例えば電荷制御剤その他を加えて混合分散或いは溶解せしめて重合組成物とし、この重合組成物を前記単量体が重合する条件下に置くことにより当該単量体を重合せしめ、以つて重合体中に前記オフセット防止剤及び着色剤並びに加えられた物質が含有された固型物を得、必要に応じてトナーとして要求される粒径（通常1～50ミクロン）の粒子に粉碎せしめる。

以上において前記単量体を重合せしめる方法としては、付加重合（溶液重合、懸濁重合、塊状重合）、縮合重合その他の一般に用いられている重

( 7 )

合法を適宜利用することができ、その重合において重合開始剤若しくは重合触媒が必要な場合は、これを重合組成物に加えておくこともできる。

又重合が完了したときに得られる固型物が、所要の粒径より大きいものであるときには勿論粉碎工程が必要であるが、重合法によつては直接求める粒径の粒子体として固型物が得られ、この場合には粉碎工程は不要である。

本発明方法において、付加重合により前記重合組成物を構成する単量体、即ち重合してトナーの構成成分である重合体を与える単量体としては、モノオレフィン系単量体及びジオレフィン系単量体を用いることができる。モノオレフィン系単量体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-1er1-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクタルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-

( 9 )

チルヘキシル、メタアクリル酸ステアaryl、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸若しくはメタアクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの*N*-ビニル化合物類；ビニルナフタリン類、その他を挙げることができる。

又ジオレフィン系単量体としては、例えばプロパジエン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどを挙げることができる。

これらの単量体は単独に用いてもよいし、複数

( 8 )

*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクタール、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸*n*-オクタール、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エ

( 10 )

のものを選択して用いてもよく、重合して共重合体を与える組合せとすることもできる。

更に本発明において、縮合重合により重合体を与える単量体としては、ポリエステルを与える多価アルコール物質と多価カルボン酸物質との組合せ、及びポリアミドを与える多価アミン物質と多価カルボン酸物質との組合せを挙げることができる。以上における多価アルコール物質の具体例としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、その他を挙げることができる。多価アミン物質の具体例としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、その他を挙げることが

( 11 )

( 12 )

でき、又多価カルボン酸物質の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、又はこれらの酸無水物又は低級アルコールとのエステル、リノレイン酸の二量体、その他を挙げることができる。

本発明方法において、以上の如き単量体と共に前記重合組成物を構成するオフセット防止剤としては、重量平均分子量が1000～45000のポリオレフィンを選択的に用いることができる。このポリオレフィンは、それ自体の物性として上記単量体又はそれより形成される重合体に対する相溶性が大きいものが望ましく、しかもあまり高融点のものは得られるトナーの融着温度を上昇せしめることから、比較的分子量のものが望ましく、エーテル抽出可能な重量平均分子量が約1000～45000のポリオレフィン、特に重量平均分子量が約2000～6000程度のポリオレフィンが好適である。

( 13 )

テン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のそれらにアルキル基より成る分岐鎖を有するもの、その他のすべてのオレフィンが含まれる。

又オレフィンと共に共重合体を形成する単量体成分としてのオレフィン以外の単量体としては、例えばビニルメチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等のビニルエーテル類、例えばビニルアセテート、ビニルブチレート等のビニルエステル類、例えば弗化ビニル、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラクロロエチレン等のハロオレフィン類、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、ステアリルメタアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、1-ブチルアミノエチルメタアクリレート等のアクリル酸エステル類若しくはメタアクリル酸エステル類、例えばアクリロニトリル、N,N-ジメチルアクリルアミド

又、これらのポリオレフィンはその軟化点が100～180℃のもの、特に130～160℃のものが好ましい。

斯かるポリオレフィンの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどを挙げる事ができ、このうち特にポリプロピレンが好ましい。

又本発明においてオフセット防止剤として有効に用いられるポリオレフィンには、低分子量オレフィン共重合体が含まれる。斯かる低分子量オレフィン共重合体は、オレフィンのみを単量体成分とするオレフィン共重合体、又はオレフィン以外のものを単量体成分とするオレフィン共重合体であつて、比較的分子量の小さいものである。

ここに単量体成分としてのオレフィンには、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、及び不飽和結合の位置を異にするそれらの異性体、並びに例えば3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペン

( 14 )

等のアクリル酸誘導体、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類、ジエチルフマレート、 $\beta$ -ピノン等種々のものを挙げる事ができる。

従つて、本発明においてオフセット防止剤として用いることのできる低分子量オレフィン共重合体は、上記の如きオレフィンの少なくとも2種以上を単量体成分として含有するオレフィンのみより成るオレフィン共重合体、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ペンテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-ペンテン共重合体、エチレン-3-メチル-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等、又は上記の如きオレフィンの少なくとも1種と上記の如きオレフィン以外の単量体の少なくとも1種とを単量体成分として含有するオレフィン共重合体、例えばエチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-メチルアクリ

( 15 )

レート共重合体、エチレンーメチルメタアクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、プロピレンービニルアセテート共重合体、プロピレンービニルエチルエーテル共重合体、プロピレンーエチルアクリレート共重合体、プロピレンーメタアクリル酸共重合体、ブテンービニルメチルエーテル共重合体、ブテンーメチルメタアクリレート共重合体、ペンテンービニルアセテート共重合体、ヘキセンービニルブチレート共重合体、エチレンープロピレンービニルアセテート共重合体、エチレンービニルアセテートービニルメチルエーテル共重合体等である。

以上の如き低分子量オレフィン共重合体のうち、その単量体成分としてオレフィン以外の単量体を含有するものにおいては、共重合体中に含有されるオレフィン成分の量が多いものが好ましい。これは、このような共重合体においては、一般にオレフィン成分の含有量が少なくなる程離型性が小さくなつてオフセット防止剤としての効果が少なくなり、又得られるトナーの流動性及び画像形成

( 17 )

以上のポリオレフィンのほか、本発明においてオフセット防止剤として有効に用いられるものとしては、脂肪酸金属塩類例えばステアリン酸の亜鉛塩、バリウム塩、鉛塩、コバルト塩、カルシウム塩及びマグネシウム塩、オレイン酸の亜鉛塩、マンガン塩、鉄塩、鉛塩、並びにパルミチン酸の亜鉛塩、コバルト塩、マグネシウム塩等、炭素原子数が17以上の高級脂肪酸類、同じく高級アルコール類、多価アルコールのエステル類、天然或いは合成のパラフィン類、脂肪酸エステル類若しくはその部分ケン化物類、エチレンビスステアロイルアミドなどのアルキレンビス脂肪酸アミド類、その他の化合物を挙げることができる。これらの化合物はその2種以上のものを適宜組合せて用いてもよい。そして前記重合組成物におけるこれらの化合物の割合は、前記単量体100重量部に対し、一般に0.1～10重量部程度、好ましくは0.5～5重量部である。

これらの化合物は勿論前記ポリオレフィンと共にオフセット防止剤として併用することが可能で

( 16 )

性等の特性を劣化せしめる傾向があるからである。従つて前記共重合体はオレフィン成分の含有量が多いもの程好ましく、特に約50モル%以上のオレフィン成分を含有するものが、本発明において用いるオフセット防止剤として有利である。

尚重量平均分子量が1000未満のポリオレフィンを用いると得られるトナーの軟化点が低下し、トナー粒子の凝集が生じ易くなると共に当該トナーを電子写真法に適用したときに感光体又はキャリアの汚染が著しくなり、一方重量平均分子量が45000を越えると得られるトナーの軟化点が高くなりすぎてオフセット防止効果を有効に得ることができない。

上述のオフセット防止剤としてのポリオレフィンは、重合組成物の単量体100重量部に対して1～10重量部、好ましくは2～5重量部の割合で用いる。この割合が1重量部未満ではオフセット防止効果が不十分、不確実となり、又10重量部を越えると、得られるトナーの帯電性及び流動性に悪影響を及ぼすようになる。

( 18 )

あり、これらの化合物を用いることにより、得られるトナーに非オフセット性を付与する効果のみならず、前記単量体から得られる重合体が比較的脆いものである場合にトナーに強靱性を付与する効果が得られ、この結果、粉砕工程が遂行されるときに超微細粒子の発生が抑制されて所要の粒径を有するトナーとして有用な粒子を高収率で得ることができる。更に、得られるトナーの特性を安定化する効果も得られ、このため長期間の使用によつても摩擦帯電特性が劣化せず、著しく長い使用寿命を有するトナーを得ることができる。又前記化合物が水不溶性のものであるときには、得られるトナーに耐湿性を付与することができるので好ましい。

本発明において、トナーの構成成分としての着色剤としては適当な顔料又は染料を任意に用いることができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料(C. I. NO. 50415 B)、アニリンブルー(C. I. NO. 50405)、カルコオイルブルー(C. I. NO. aznec Blue 3)、クロ

( 19 )

ームイエロー ( C . I . NO . 14090 )、ウルトラマリンブルー ( C . I . NO . 77103 )、デュボンオイルレッド ( C . I . NO . 26105 )、オリエントオイルレッド # 330 ( C . I . NO . 60505 )、キノリンイエロー ( C . I . NO . 47005 )、メチレンブルークロライド ( C . I . NO . 52015 )、フタロシアニンブルー ( C . I . NO . 74160 )、マラカイトグリーンオキサレート ( C . I . NO . 42000 )、ランプブラック ( C . I . NO . 77266 )、ローズベンガル ( C . I . NO . 45435 )、その他を単独で又は混合して使用することができる。

本発明静電荷像現像用トナーの製造方法は以上の通りであるから、トナーの構成成分である重合体中にオフセット防止剤を極めて十分に均一分散された状態で含有せしめることができる。これは、前記重合体を与える単量体にオフセット防止剤が混合された重合体組成物が重合工程に付されるからであつて、前記単量体の重合が完了する以前の液体状態の間にオフセット防止剤が混入され

( 20 )

るからである。即ち、単量体がそれ自体液体状態（溶液の状態であつてもよい。）であれば、当該単量体中にオフセット防止剤を十分均一分散させることができ、従つて重合完了後には重合体の分子鎖間にオフセット防止剤の分子が存在する状態が得られ、又単量体が固体状態であつても、重合反応が進行するときは一時的であるかもしれないが液体状態となり、このときにオフセット防止剤がこの単量体中に分散されるため、この分散が十分に行なわれ、重合完了後には上記と同様に好ましい状態が得られる。しかも前記重合工程においては通常当該系が加熱されるため、オフセット防止剤がその熱によつて溶解して液体となり或いはオフセット防止剤が単量体中に溶解することもあり、単量体中への均一な分散が確実に達成され、結局、重合体中に極めて均一分散或いは混入された状態でオフセット防止剤が含有されたトナーを得ることができる。

又以上の結果、得られるトナー粒子の各々には確実にオフセット防止剤が含有されるようになる

( 21 )

ため、トナーに確実に非オフセット性を付与することができ、過剰量のオフセット防止剤を用いることが不要となり、過剰量のオフセット防止剤が含有されることによるトナーの流動性の低下を招くことがなく、電子写真法に供したときに感光体上にトナーフィルムを生ずることが抑制されるため良好な画像を得ることができる。

本発明において、重合工程に付される重合組成物が単量体とオフセット防止剤とを含有するものであれば上述の効果をj得ることができる。そして既述の具体的方法例におけるように、重合組成物中にトナー成分として必要な着色剤をも含有せしめておけば、同様に重合体中に当該着色剤が均一分散されたトナーを得ることができて溶融混練工程が不要となり、工程が著しく簡略化されてコストの低下を図ることができると共に、混練による重合体特性劣化を完全に回避することができる。更にこの場合において、重合工程における生成物がトナーとして要求される1～50ミクロンの粒径を有する粒子体となる重合法を採用すれば、粉

( 22 )

砕工程も不要となつて目的とするトナーを直接製造することができる。

このように着色剤をもオフセット防止剤と共に重合組成物中に含有せしめることが好ましいが、本発明においては、単量体とオフセット防止剤とを含む重合組成物を用いて重合工程を遂行し、得られる重合体を着色剤と共に溶融混練し、その後粉碎工程を経てトナーを製造するよりにもできる。この場合においては、溶融混練工程等が必要ではあるが、これに供する重合体が既にオフセット防止剤を均一に含有するものであるため、溶融混練工程に厳しい条件が課されることがなく、従来の方法に比して大幅に有利な条件下で確実に所要の特性を具えたトナーを製造することができる。

本発明は、キャリアと共に現像剤を構成するトナーのみならず、磁性体粉末が分散含有された磁性トナーの製造にも勿論適用することができる。このような場合における磁性体粉末、或いは電荷制御剤等のトナー成分として含有せしめるべき他の物質は、前記着色剤と同様に、重合組成物に含

( 23 )

有せしめておいてもよいし、又溶融混練工程が行なわれるときにはこの工程において添加するようにしてもよい。

以上のように本発明によれば、オフセット防止剤が重合体粒子中に均一に含有され、従つて実用上有効な非オフセット性を有する静電荷像現像用トナーを製造することができる。しかしトナーの非オフセット性については、当該トナーの構成成分である重合体それ自体の溶融時における弾性もトナーに非オフセット性を付与するための重要な因子の一つであると考えられる。重合体をその溶融時に弾性の大きなものとするための手段としては、重合体の分子量をより増大させ、或いは架橋させることによつて分子鎖同士の絡み合いの程度を大きくすることが行なわれている。しかし有効な非オフセット性が得られるまでに高分子量化され或いは架橋された重合体は、一般に高軟化点及び高い強靱性を有し、このため現像後における定着工程、及びトナー製造における粉砕工程において大きなエネルギーを必要とする欠点がある。

( 25 )

以上有する化合物であつて、その具体例としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン及びそれらの誘導体などの芳香族ジビニル化合物、例えばジエチレングリコールメタアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、アリルメタアクリレート、1-ブチルアミノエチルメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタアクリレートなどのジエチレン性カルボン酸エステル、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物、並びにビニル基を3個以上有する化合物を挙げることができ、これらは単独で又は2種以上が組合せて用いられる。

このような付加重合によつて重合する単量体に対する架橋剤は、当該単量体に対して0.01重量%以上で好ましくは20重量%以下の割合で重合組成物中に含有せしめることにより、目的とする

( 24 )

しかしながら分子量分布が広い重合体においては、同一重合体内に低分子量部分と高分子量部分或いは架橋部分を有するため、斯かる重合体より成るトナーによれば、その低分子量部分により定着可能性及び粉砕性が担保されると同時に、その高分子量部分或いは架橋部分により非オフセット性が得られ、特にこれらの両特性は、重合体の数平均分子量  $M_n$  に対する重量平均分子量  $M_w$  の比  $M_w/M_n$  の値が3.5以上である重合体においては、常に同時に得られる。

従つて本発明においては、最終的に得られるトナーの構成成分としての重合体の  $M_w/M_n$  の値が3.5以上となるようにするのが好ましく、そのために、前記重合組成物にその単量体の架橋剤を含有せしめて架橋された重合体を生成せしめるようにし、或いは重合体の存在下において単量体を重合せしめるようにすることができる。

ここに用いられる架橋剤は、前記単量体がモノオレフィン系単量体若しくはジオレフィン系単量体であるときには、主に重合性の二重結合を2個

( 26 )

$M_w/M_n$  の値が3.5以上の重合体より成るトナーを得ることができる。

又前記単量体が、多価アルコール物質若しくは多価アミン物質と多価カルボン酸物質との組合せに係るものであるときには、三価以上のアルコール類若しくは三価以上のアミン類或いは三価以上のカルボン酸類を有効な架橋剤として用いることができる。ここに三価以上のアルコール類の具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、その他を挙げることができ、三価以上のアミン類の具体例としては、1, 2, 3-トリアミノプロパン、ジエチレントリアミン、3, 3'-ジアミノベンジジン、その他を挙げることができ、又三価以上のカルボン酸類の具体例としては、トリノリット酸、ピロメリット酸、その他を挙げることができる。このような縮合重合により重合する単量体に対する架橋剤は、当該単量体に対して0.1モル%以上で好ましくは5モル%以下の割合で重合組成物中に含有せしめることにより、目的とする  $M_w/M_n$  の値が3.5

( 27 )

以上の重合体より成るトナーを得ることができる。

一方重合体の存在下において単量体を重合せしめる場合においては、高分子量重合体の存在下でこれより低い分子量の重合体となるよう単量体を重合せしめ、或いは低分子量重合体の存在下でこれより高い分子量の重合体となるよう単量体を重合せしめればよい。この場合に得られる重合体が3.5以上の $M_w/M_n$ の値を有するためには、存在せしめる重合体の重合度及び単量体に対する割合などによつて異なるが、最終重合体が、分子量10万未満の低分子量部分と、この低分子量部分100重量部に対して少なくとも5重量部以上の分子量10万以上の高分子量部分とを含有するものとすればよい。

尚 $M_w$ 、 $M_n$ 及び $M_w/M_n$ の値は種々の方法によつて測定することができ、測定方法によつて値に若干の変動があるが、本明細書においては、これらの値は次の方法によつて測定したものと定義する。

即ち、これらの値は何れもゲル・パーメーション

( 29 )

製造することもある。

以下本発明の実施例について説明するが、これらにより本発明が限定されるものではない。尚、特に記した場合を除き、「部」は「重量部」を示す。

#### 実施例1

ステレン	70部
ノブチルメタアクリレート	30部
過酸化ベンゾイル	1部
カーボンブラック	5部
低分子量ポリエチレン「6A」 (フライドケミカル社製)	5部

以上の物質をサンドグラインダーを用いて分散させ、カーボンブラックが良好に分散された重合組成物を作り、0.6重量%のポリビニルアルコールを含む蒸留水を入れた容量1ℓの三口フラスコに前記重合組成物を加え、懸濁分散せしめた後気相を窒素ガスにより置換し、反応系を温度80℃に加熱して10時間その温度に保ち、重合を完了せしめた。その後冷却して脱水及び洗浄を繰り返し、

( 28 )

ン・クロマトグラフィーによつて以下に記す条件で測定された値とする。温度25℃において溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、濃度0.4 $\frac{g}{dl}$ のテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量で8mg注入し、測定を行なう。試料の分子量測定にあつては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。また、本測定にあたり信頼性は上述の測定条件で行なつたNBS 706ポリスチレン標準試料( $M_w = 288 \times 10^4$ 、 $M_n = 13.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.11$ )の $M_w/M_n$ が $2.11 \pm 0.10$ となることにより確認する。

尚本発明においては、重合工程に付される重合組成物におけるオフセット防止剤、着色剤等の単量体に対する含有割合を大きくしてそれらの濃度の高い重合体を得、このいわば濃縮トナー材を通常のトナー用重合体と共に熔融混練することなどにより希釈するようにして、目的とするトナーを

( 30 )

乾燥して粗粒状の固型物を得、これを粉砕して平均粒径約13~15ミクロンのトナーを製造した。これを試料1とする。

この試料1の4部を平均粒径約50~80ミクロンの鉄粉キャリア96部と混合して現像剤を作り、通常の電子写真法により形成した静電荷像をこの現像剤により現像せしめ、得られたトナー像を転写紙に転写し、その表層がテフロン(デュボン社製ポリテトラフルオロエチレン)より成る定着ローラーとその表層がシリコンゴム「KE-1300 RTV」(信越化学工業社製)より成る圧着ローラーとを有する定着器により、その線速度を150mm/秒に設定し定着ローラーの温度を種々変化せしめて前記転写紙を処理し、前記トナー像を定着せしめた。次いで定着ローラーにトナーが付着してオフセット現象が生ずるか否かを調べるため、トナー像を有しない転写紙を当該定着器に送り、この転写紙上にオフセットにより生ずる汚れの有無を検査した。

このオフセットテストの結果、定着ローラー温



( 31 )

度を 200℃ に上昇せしめた場合に僅かに汚れが認められた。

更に前記現像剤を用いた電子複写機「ユービックス V」(小西六写真工業社製)により、定着ローラー温度 180℃ で複写テストを行なつたところ、鮮明な複写画像が得られ、複写回数が 20000 回に達したときに定着ローラーにはトナーによる汚れが若干認められたもののオフセット現象は発生せずになお汚れない複写画像が得られ、しかもこのときに感光体上には何らトナーによる汚れは認められなかつた。

## 実施例 2

マレイン酸	25 部
テレフタル酸	36 部
ビスフェノール A	100 部
「オリエントオイルレッド # 330」 (オリエント社製)	10 部
低分子量ポリプロピレン 「ビスコール 550 P」 (三洋化成社製)	5 部

( 33 )

## 実施例 3

実施例 1 における重合組成物を、0.6 重量% のポリビニルアルコールを含む蒸留水 500 部を入れた三口フラスコに加えて懸濁分散せしめ、気相を窒素ガスにより置換して反応系を温度 80℃ に加熱し、15 時間の間この温度に保つて第 1 段重合を行ない、その後温度 40℃ に冷却した。

この反応系に、

スチレン	70 部
n-ブチルメタアクリレート	30 部
過酸化ベンゾイル	1 部
カーボンブラック	5 部
α-メチルスチレン	5 部
低分子量ポリエチレン「6 A」	5 部

の混合物より成る他の重合組成物を、第 1 段重合組成物 10 部に対して 100 部の割合で加え、温度 45℃ において 2 時間の間攪拌した後、この懸濁系に 1.2 重量% のポリビニルアルコールを含む蒸留水 100 部を加えて温度 80℃ に加熱して 8 時間この温度に保ち、更に温度を 90℃ に昇温して 2

( 32 )

以上の物質を 1 L 四口フラスコに入れ、気相を窒素ガスにより置換し、攪拌しながらこの系をマントルヒーターにより約 1 時間に亘つて昇温して 150～160℃ とし、更に 1 時間の間この温度に保ち、その後更に温度を上昇せしめて温度 210℃ に保ち、エステル化反応により生ずる水を生成と同時に除くようにして重合反応を行ない、約 10～15 分間間隔で反応物の一部を取り出して酸価測定を行ない、酸価が 40 となつたときに反応系を温度 140℃ まで冷却し、ヒドロキノンを加えて重合を完了せしめ、斯くして得られた固型物を粉碎して平均粒径約 13～15 ミクロンのトナーを製造した。これを試料 2 とする。

この試料 2 を用いた場合は実施例 1 におけると同様にしてオフセットテストを行なつたところ、定着ローラー温度を 190℃ に上昇せしめた場合に僅かにオフセット現象による汚れが認められたに過ぎず、又実施例 1 におけると同様にして行なつた複写テストにおいても、実施例 1 の場合と同様の良好な結果が得られた。

( 34 )

時間保つて重合を完了せしめた。冷却後、脱水及び洗浄を繰り返して粗粒状固型物を得、これを粉碎してトナーを製造した。これを試料 3 とする。

この試料 3 を用いた場合は実施例 1 におけると同様にしてオフセットテストを行なつたところ、定着ローラー温度を 240℃ としてもオフセット現象による汚れは何ら認められなかつた。又実施例 1 におけると同様の複写テストにおいては、複写回数が 40000 回に達したときにも定着ローラー及び感光体にトナーによる汚れは何ら認められず、得られた複写画像も複写初期のものと同様鮮明にして汚れない良好なものであつた。尚このトナーから重合体部分のみを分離してその分子量をゲル・パーメーション・クロマトグラフィーにより測定したところ、 $M_w = 9 \times 10^4$ 、 $M_n = 1 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 9$ であつた。

## 実施例 4

実施例 1 における処方に更に架橋剤であるジビニルベンゼン 0.5 部を加えて重合組成物とした場合は実施例 1 と全く同様にしてトナーを製造した。

( 35 )

( 36 )

これを試料4とする。

この試料4を用いた場合は実施例1におけると同様にしてオフセットテスト及び複写テストを行なつたところ、実施例3におけるものと同等の良好な結果が得られた。尚このトナーの重合体について実施例3と同様にして分子量を測定したところ、 $M_w = 28.9 \times 10^4$ 、 $M_n = 1.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 18.1$ であつた。

#### 実施例5

実施例2における処方に更に架橋剤であるベンタエリスリトール2部を加えたものを用いた場合は実施例2と全く同様にしてトナーを製造した。これを試料5とする。

この試料5を用いた場合は実施例1におけると同様にしてオフセットテスト及び複写テストを行なつたところ、実施例3におけるものと同等の良好な結果が得られた。尚このトナーの重合体について実施例3と同様にして分子量を測定したところ、 $M_w = 2.5 \times 10^4$ 、 $M_n = 2.9 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n = 8.6$ であつた。

( 37 )

同様にしてオフセットテスト及び複写テストを行なつたところ、実施例1におけると同等の良好な結果が得られた。

#### 実施例7

実施例6における処方に更に架橋剤であるジビニルベンゼン0.5部を加えたものを重合組成物とした場合は実施例6と全く同様にしてトナーを製造した。これを試料7とする。

この試料7を用いた場合は実施例1におけると同様にしてオフセットテスト及び複写テストを行なつたところ、実施例3におけるものと同等の良好な結果が得られた。尚このトナーの重合体について実施例3と同様にして分子量を測定したところ、 $M_w = 3.0 \times 10^4$ 、 $M_n = 1.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 16.7$ であつた。

#### 実施例8

スチレン	70部
n-ブチルメタアクリレート	30部
過酸化ベンゾイル	1部
低分子量ポリエチレン「6A」	5部

#### 実施例6

スチレン	70部
n-ブチルメタアクリレート	30部
過酸化ベンゾイル	1部
カーボンブラック	5部
低分子量ポリプロピレン	
「ビスコール550P」	5部

以上の物質を実施例1と同様にしてカーボンブラックが良好に分散された重合組成物を作り、この重合組成物を1.2重量%のポリビニルアルコール水溶液に加えて高速高剪断ミキサーにより回転数3000 r. p. m. にて30秒間攪拌し、前記重合組成物が微粒子状に分割分散された分散液を得た。この分散液を三口フラスコに入れ、気相を窒素ガスにより置換した後、温度80℃に加熱して10時間この温度に保つて重合を完了せしめた。冷却後、脱水及び洗浄を繰り返して乾燥し、平均粒径約12ミクロンの微粒子状固型物を得、以つてトナーを製造した。これを試料6とする。

この試料6を用いた場合は実施例1におけると

( 38 )

以上の物質を十分懸濁せしめて重合組成物を作り、0.6重量%のポリビニルアルコールを含む蒸留水を入れた1Lの三口フラスコに前記重合組成物を加え、懸濁分散せしめた後気相を窒素ガスにより置換し、反応系を温度80℃に加熱して10時間その温度に保ち、重合を完了せしめた。その後冷却して脱水及び洗浄を繰り返し、乾燥して粗粒状の固型物を得た。これにカーボンブラック5部を加えて熔融混練せしめ、得られた塊状体を粉砕して平均粒径約13～15ミクロンのトナーを製造した。これを試料8とする。

この試料8を用いた場合は実施例1におけると同様にしてオフセットテスト及び複写テストを行なつたところ、実施例1におけるものと同等の良好な結果が得られた。

#### 比較例1

実施例1の処方からオフセット防止剤である低分子量ポリエチレンを除去した重合組成物を作つてこれを用いた場合は実施例1と全く同様にしてトナーを製造した。これを比較試料1とする。

( 39 )

この比較試料1を用いた場合は実施例1と同様にして現像剤を作り、これにより実施例1におけると同様のオフセットテストを行なつたところ、定着ローラー温度を140℃としたときに早くもオフセット現象による著しい汚れが見られ、しかも定着が不十分で到底使用に耐えるものではなかつた。

## 比較例2

実施例2における処方からオフセット防止剤である低分子量ポリプロピレン「ビスコール550P」を除去した場合は実施例2と全く同様にしてトナーを製造した。これを比較試料2とする。

この比較試料2を用いた場合は実施例1と同様にしてオフセットテストを行なつたところ、定着ローラー温度を120℃としたときに早くもオフセット現象による著しい汚れが見られ、しかも事実上定着画像を得ることができなかつた。

## 比較例3

実施例1における重合組成物の単量体を単独で重合せしめてスチレン- $\alpha$ -ブチルメタクリレ

( 40 )

ート共重合体を得、これにカーボンブラック5部と低分子量ポリエチレン20部とを加えて溶融混練せしめ、得られた塊状体を粉碎して平均粒径約13~15ミクロンのトナーを製造した。これを比較試料3とする。

この比較試料3を用いた場合は実施例1におけると同様にしてオフセットテストを行なつたところ、定着ローラー温度を200℃としたときにオフセット現象による汚れが僅かながら認められ、比較試料1による場合よりは良好であつたが、実施例1と同様の複写テストにおいては、現像剤の流動性が低くて形成された複写画像は濃度の小さいものであり、又複写回数が15000回となつたときには、オフセット現象による汚れが目立つようになり、定着ローラーの汚れも大きく、更に感光体にもトナーフィリングによる汚れが認められた。

又種々のオフセット防止剤による効果を確認するため、前記実施例3におけるオフセット防止剤低分子量ポリエチレンを他のものに代え、或いはオフセット防止剤を含有せしめないで製造したト

( 41 )

ナーのオフセット発生最低温度 $t$ を調べた。結果を、試料3のものと共に次表に示す。

表

オフセット防止剤の種類及び物質名		$t$ (°C)
ポリアルキレン	低分子量ポリエチレン	240より大
脂肪酸金属塩	ステアリン酸亜鉛	220
パラフィンワックス	合成パラフィン	220
脂肪酸エステル	ミリスルパルミテート	220
脂肪酸部分ケン化エステル	モンタン酸部分ケン化エステル	240より大
高級脂肪酸	モンタン酸	240
高級アルコール	ミリスルアルコール	215
多価アルコールエステル	ステアリン酸グリセリド	215
脂肪酸アミド	エチレンビスステアロアミド	210
含有せず		160

手続補正書(方式)

昭和55年4月22日

特許庁長官 川原 能雄 殿

1. 事件の表示 特開昭54-162843号

2. 発明の名称 静電荷像現像用トナーの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127)小西六写真工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都荒川区西日暮里4丁目5番17号  
エスプラナード2 302号氏名 (7875)弁理士 大井 正彦  
〒116 電話 822-4883

5. 補正命令の日付

昭和55年3月25日

6. 補正の対象

1) 明細書全文

7. 補正の内容

1) 明細書の浄書(内容に変更なし)

代理人 弁理士 大井 正彦